

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-282209

(43)公開日 平成 6年(1994)10月 7 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 H 1/02		8106-2K		
G 0 3 F 7/004	5 2 1			
7/027				
7/028				
7/038				

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-68450

(22)出願日 平成 5 年(1993) 3 月26日

(71)出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号

(72)発明者 下村 哲生

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 前田 郷司

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 陽三

滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 ホログラム用記録材料

(57)【要約】

【目的】 本発明は、屈折率変調度が大きく、現像プロセスが簡単で、露光時間が短く、耐湿耐候性のある、ホログラム用記録材料を提供するものである。

【構成】 本発明は、不飽和酸又は、不飽和グリコール等をモノマーの一成分として含まれ、かつ、20~1000eq/tonの範囲でイオン性基を含有するポリエステルをベースポリマーとして、該ベースポリマーと反応する基を少なくとも一つは有するモノマーと、そのモノマーを重合させる開始剤及び、開始剤を増感する、増感剤を、該ベースポリマー中に含むホログラム用記録材料。

【効果】 本発明により、屈折率変調度が大きく、現像プロセスが簡単で、露光時間が短く、耐湿耐候性のある、ホログラム用記録材料を得ることができた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和酸および/または不飽和グリコール等をモノマーの成分として用い、かつ、 $20 \sim 1000 \text{ eq/ton}$ の範囲でイオン性基を含有するポリエステルをベースポリマーとし、該ベースポリマーと反応する基を少なくとも一つは有するモノマーと、そのモノマーを重合させる開始剤及び、開始剤を増感する増感剤を、該ベースポリマー中に含むホログラム用記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表示装置、ディスプレイ分野、等に広く用いられるホログラムに関するもので、特に体積位相型ホログラム用記録材料に関する物である。

## 【0002】

【従来の技術】従来体積位相型ホログラム記録材料としては様々なものが提案されている。それらの代表的なものは、次に示すような物である。

a) 重クロム酸ゼラチン、これはゼラチンに重クロム酸アンモニウムと増感色素等を添加して、レーザー光に感光性を持たせたものである。この材料は、現像処理中に、架橋しなかった部分に微小な空隙ができることが確認されており、これによって大きな屈折率変調が得られていると考えられている。また、重クロム酸ゼラチンは赤にしか感度を持たないが、色素などを用いて増感することにより、緑や青にも感度を持たせることが出来、カラーのホログラム像の試作もなされている。

【0003】b) 光重合性材料、これはベースポリマーにモノマー光開始剤、増感色素、可塑剤等を添加したものである。これは、ベースポリマー中に分散されたモノマーが重合することにより重合した部分と重合しなかった部分とに、屈折率の違いが発生し回折像が記録できるものである。また、ベースポリマー中に分散されているモノマーは、干渉縞の明るい部分で重合し、モノマーの密度が低下する為、周囲の暗い部分よりモノマーが供給され、より高い屈折率分布を得るものもある。これら材料も重クロム酸ゼラチンの場合と同様に、増感色素を選ぶことによって感光領域を選択することができる。

【0004】c) 光架橋性材料、これは感光性ポリマーを架橋させるものである。これは、ベースポリマーを架橋させるものや、ポリマー中に分散した架橋剤を架橋させるもの等が考案されている。この方式も、前述2方式と同様に、架橋したところと架橋していないところの屈折率差で回折像を記録するものである。また、この方式の材料に於いても、現像処理によって、膜中に微小な空隙が発生し、より大きな屈折率変調を得ているものもある。さらに、発生した微小空隙は、波長よりも大きなものもあり、光を散乱してしまい、回折効率を減らして、低下してしまうものもあり、このような場合は、発生した微小空隙に、モノマーを含浸させ、更に含浸させたモノ

マーを重合して屈折率差を得ようとしたものもある。上記はまた、ホログラム記録材料の代表例であるが、これら以外の方式によるホログラム記録材料も多数考案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のホログラム材料は、以下に記す様な問題点がある。

a) 重クロム酸ゼラチンは、解像度が良く、屈折率変調度も大きい為、非常に高い回折効率を得ることが出来、画像の特性は極めて良い。しかし、ゼラチンは耐湿性が悪く、乾板そのままの状態では、画像が次第に消失してしまう。このためガラス板で張り合わせるなどの処理が必要である。また、同材料は極めて多くのウェットプロセスを必要とし、製作するのに手間がかかる。更に、同材料による乾板は、安定性が悪く、長期間保存が効かないという、欠点をもつ。

【0006】b) 光重合性材料は、重クロム酸ゼラチンに比べて、耐湿性のよい材料を選択することが出来るので同特性を向上することが出来る。また、光重合性材料の中には、ウェットプロセスを全く必要としないものもあり、重クロム酸ゼラチンに比較してハンドリング性が向上している。また、乾板の安定性が良く、長期保存も可能である。しかし、同材料は、重クロム酸ゼラチンに比べ、解像力が悪く、屈折率変調度も小さい。

【0007】c) 光架橋性材料も、光重合性材料と同様、重クロム酸ゼラチンに比べて、耐湿性のよい材料を選択することが出来るので同特性を向上することが出来る。解像力、屈折率変調度は、重クロム酸ゼラチンとほとんど変わらず、極めてよい特性を示す。しかし、同材料は、現像工程にウェットプロセスを含み、操作性が非常に悪いという欠点をもつ。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、屈折率変調度が大きく、現像プロセスが簡単で、露光時間が短く、耐湿耐候性のある、ホログラム用記録材料を提供するものである。すなわち、本発明は、不飽和酸又は、不飽和グリコール等をモノマーの成分として用い、かつ、 $20 \sim 1000 \text{ eq/ton}$ の範囲でイオン性基を含有するポリエステルをベースポリマーとして、該ベースポリマーと反応する基を少なくとも一つは有するモノマーと、そのモノマーを重合させる開始剤及び、開始剤を増感する、増感剤を、該ベースポリマー中に含むホログラム用記録材料。

【0009】本発明は、ホログラム露光中に干渉縞の明るい部分ではベースポリマー中に含まれたモノマーが、レーザー光によって光重合し、モノマーの密度が低下し、更にそれによって、干渉縞の暗い部分からモノマーが拡散移動して明るい部分に集まり重合する。しかも、同モノマーは、ベースポリマー内に存在する不飽和酸又は、不飽和グリコールとも反応し、架橋した状態とな

る。このモノマーのポリマー化、モノマーの移動及び架橋によって屈折率変調が発生し、ホログラムを記録することができる。

【0010】更に本発明は、ベースポリマーであるポリエステルにイオン性基を含有しているため水中に浸漬することによって架橋しなかった箇所、即ち干渉縞の暗い部分は、膨潤しこれを乾燥させることによって同箇所が、極めて小さな多孔質状となり屈折率を低下させることが可能である。このような水処理を行うことによって非常に高い屈折率変調を得ることができ、同処理は、安定して処理することができる。

【0011】本発明に用いられるポリエステルベースポリマーは、不飽和結合を有する多価カルボン酸を10~100mol %含む酸成分と、多価アルコール類との結合により得られ、かつ、20~1000eq/tonの範囲でイオン性基を含有するポリエステルである。本発明におけるポリエステル樹脂とは多価カルボン酸類と多価アルコール類からなる。ポリエステル樹脂に用いられる酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、1, 5-ナフタルレンジカルボン酸、2, 6-ナフタルレンジカルボン酸、ジフェン酸、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7ジカルボン酸、5〔4-スルホフェノキシ〕イソフタル酸、スルホテレフタル酸、およびまたはそれらの金属塩、アンモニウム塩などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-（ヒドロキシエトキシ）安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。また不飽和酸としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の不飽和脂肪族が挙げられる。さらにその他脂環族ジカルボン酸等を、また多価カルボン酸としては他にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の三価以上の多価カルボン酸等を例示できる。

【0012】ポリエステル樹脂に用いられる多価アルコール類としては脂肪族多価アルコール類、脂環族多価アルコール類、芳香族多価アルコール類等を例示できる。脂肪族多価アルコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-アロパンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールアロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のトリオールおよびテトラオール類等を例

示できる。

【0013】脂環族多価アルコール類としては1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメタノール等を例示できる。芳香族多価アルコール類としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等を例示できる。さらに、これらの多価アルコール類の他に、不飽和グリコール等の二重結合で代表される不飽和基を有するアルコール、グリコール等が用いられる。

【0014】さらにポリエステルポリオールとして、ε-カプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られる、ラクトン系ポリエステルポリオール類等を例示することができる。これらの他、ポリエステル高分子末端の極性基を封鎖する目的にて単官能単量体がポリエステルに導入される場合がある。単官能単量体としては、安息香酸、クロロ安息香酸、プロモ安息香酸、バラヒドロキシ安息香酸、スルホ安息香酸モノアンモニウム塩、スルホ安息香酸モノナトリウム塩、シクロヘキシルアミノカルボニル安息香酸、n-ドデシルアミノカルボニル安息香酸、ターシャールブチル安息香酸、ナフタレンカルボン酸、4-メチル安息香酸、3-メチル安息香酸、サリチル酸、チオサリチル酸、フェニル酢酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、オクタンカルボン酸、ラウリル酸、ステアリル酸、およびこれらの低級アルキルエステル、等のモノカルボン酸類、あるいは脂肪族アルコール、芳香族アルコール、脂環族アルコール等のモノアルコールを用いることができる。

【0015】本発明においてはこれらのうち不飽和単量体を必須成分とし、他の成分はポリエステル樹脂のガラス転移温度、モノマーとの相溶性、等により適宜選択される。また、本発明に用いられる、モノマーは、ベースポリマーの不飽和結合と反応する基を含んだモノマーであれば、特に限定されるものではないが、好ましくは屈折率の高い、ビニルカルバゾール、ペンタプロモフェニルアクリレート等のモノマーや、官能基を多く含んだジビニルベンゼン等の多官能モノマーを用いても良い。

【0016】ポリエステルに導入されるイオン性基としては、スルホン酸アルカリ金属塩基and/orスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノand/orジカルボン酸等を好ましく用いることができるほか、例えばカルボン酸アルカリ金属塩基and/orカルボン酸アンモニウム塩基を有する単量体、硫酸基、リン酸基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基もしくはそれらのアンモニウム塩、金属塩等のア

5

ニオン性基、または第1級ないし第3級アミン基等のカチオン性基単量体などをもちいることができる。カルボン酸アルカリ金属塩基and/orカルボン酸アンモニウム塩基を導入する場合には、ポリエステル重合末期にトリメリット酸等の多価カルボン酸を系内に導入することにより高分子末端にカルボキシル基を付加し、さらにこれをアンモニア、水酸化ナトリウム等にて中和することによりカルボン酸塩の基に交換する方法を用いることができる。また、スルホン酸アルカリ金属塩基and/orスルホン酸アンモニウム塩基を有するモノand/orジカルボン酸

10

【0017】

\*20

材料		mol%
多価カルボン酸類	テレフタル酸	39
	イソフタル酸	38.5
	マレイン酸	20
	5ナトリウムスルホイソフタル酸	2.5
多価アルコール類	エチレングリコール	50
	ネオペンチルグリコール	50

【0019】

※ ※【表2】

材料	重量比(%)
ポリエステル樹脂	78.1
ジビニルベンゼン	20.6
パーブチルIF	1.1
シクロペンタノン, 2, 5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン}	0.2

露光は図1に示した様な光学系を用いて、Arレーザーで露光した。このときのArレーザーは、発振波長488nm、2mW/cm<sup>2</sup>/ビームとした。レーザー露光後、現像処理として、ラミネートしてあったPETフィルムを剥離し、100℃の温水に10分間浸漬し、ドライヤーで乾燥した。この様に現像処理を行うことによって回折効率は著しく向上した。上記の様な実験の結果、本発明によるホログラムは図2に示したようなきわめて高い回折効率を示した。図中には現像処理前と現像処理後の回折効率も示してあるが現像処理をすることによって効率は約2倍になった。また、本発明のホログラム材料は、架橋しているため、環境安定性が極めて高く、温★50

6

\*【実施例1】ベースポリマーとして組成が表1で示されたイオン性基含有不飽和ポリエステル樹脂を製作して用い、モノマーは、ジビニルベンゼンであり、開始剤は、日本油脂社製パーブチルIFを用い、更に、増感剤は、シクロペンタノン、2, 5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン}を使用した。各々の材料の組成比を表2に示す。

【0018】イオン性基含有不飽和ポリエステル樹脂は、2ブタノンに溶解した後、ジビニルベンゼンを添加し、更に、パーブチルIFとシクロペンタノン、2, 5-ビス{[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン}を溶解し、十分にかくはんする。このとき溶液の固形分濃度は、27.8%とした。次に、同溶液を隙間が100μmのアプリケーターを用いて、厚さ125μmのPETフィルム上にコーティングし、ドライヤーを用いて溶剤である2ブタノンを揮発させた。この後、膜面に厚さ125μmのPETフィルムをラミネートし、所定の大きさに切断して感光材料とした。

【表1】

★度50℃湿度90%の条件下に長時間放置しても、像が消失してしまうことは無かった。

【0020】

【実施例2】実施例1の様に製作したホログラムをマスターホログラムとして、本発明によるホログラム感光材料を用いて、ホログラムの複製を製作した。ホログラム感光材料は、実施例1で製作したものと同一のものを用いた。マスターホログラムと本発明によるホログラム感光材料とを密着させてArレーザーのビームを広げて、感光材料全面に光が当たる様に配置して露光した。また、後処理も実施例1と同様におこなった。このように製作したホログラムの複製は、マスターホログラムとほとんど

と同様に特性が得られた。

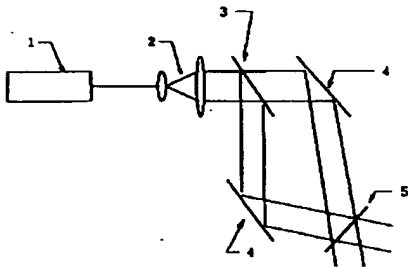
【0021】

【発明の効果】本発明により、屈折率変調度が大きく、現像プロセスが簡単で、露光時間が短く、耐湿耐候性のある、ホログラム用記録材料を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のホログラム用記録材料を評価するために実施例1で使用したホログラム製作用光学系の概略図を示す。

【図1】

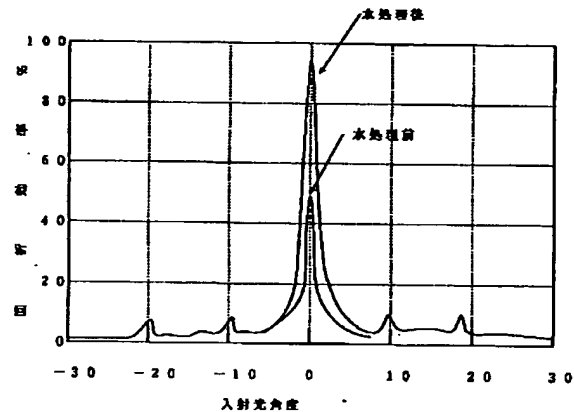


【図2】実施例1で製作した本発明による回折格子の入射光の角度依存性を測定した結果を示す。

【符号の説明】

- 1：アルゴンレーザー
- 2：ビームエキスパンダー
- 3：ハーフミラー
- 4：ミラー
- 5：本発明による乾板（ホログラム用記録材料）

【図2】



## \* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention is an object concerning the record material for volume phase type holograms especially about the hologram widely used for display, a display field, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally various things as a volume phase type hologram record material are proposed. Those typical things are objects as shown below.

a) A dichromated gelatin and Kora soil add an ammonium dichromate, a sensitizing dye, etc. into gelatin, and give photosensitivity to a laser beam. It is checked that a minute opening is made into the portion which did not construct a bridge into the development, and this material is considered that the big refractive-index modulation is obtained by this. Moreover, although a dichromated gelatin has sensitivity only in red, by carrying out sensitization using coloring matter etc., sensitivity can also be given to green and blue and the trial production of the hologram image of a color is also made.

[0003] b) Photopolymerization nature material and this add a monomer light initiator, a sensitizing dye, a plasticizer, etc. to base polymer. When the monomer distributed in base polymer carries out a polymerization, this carries out a polymerization to the portion which carried out the polymerization, and the difference in a refractive index occurs into the method portion of \*\*\*\*, and it can record a diffraction figure on it. Moreover, since a polymerization is carried out in the bright portion of an interference fringe and the density of a monomer falls, a monomer is supplied from a surrounding dark portion and the monomer currently distributed in base polymer has some which obtain a higher refractive-index distribution. A sensitization field can be chosen by choosing a sensitizing dye like [ these material ] the case of a dichromated gelatin.

[0004] c) An optical cross-linking material and this make a photosensitive polymer construct a bridge. The thing over which this makes base polymer construct a bridge, the thing over which the cross linking agent which distributed in polymer is made to construct a bridge are devised. This method as well as the two above-mentioned method records a diffraction figure with the place which constructed the bridge, and the refractive-index difference which is not constructing a bridge. Moreover, also in the material of this method, a minute opening occurs in a film by the development, and there are some which have obtained the bigger refractive-index modulation. Furthermore, the generated minute opening also has a bigger thing than wavelength, light is scattered about, there are some which fall on the contrary about diffraction efficiency, and, in such a case, there are some which were going to carry out the polymerization of the monomer into which the monomer was infiltrated into the generated minute opening and it was infiltrated further, and were going to acquire the refractive-index difference. Although the above is the example of representation of hologram record material again, much hologram record material by methods other than these is also devised.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The above-mentioned hologram material has the trouble which is described below.

a) Resolution of a dichromated gelatin is good, since a refractive-index modulation factor is also large, very high diffraction efficiency can be obtained and the property of a picture is very good. however, gelatin -- moisture resistance -- bad -- a dry plate -- in the state as it is, a picture will disappear gradually For this reason, making it rival by the glass plate etc. needs to be processed. Moreover, it takes time and effort that this material needs and manufactures very many wet processes. Furthermore, it has a fault [ say / that the dry plate by this material has bad stability, and prolonged preservation is not effective ].

[0006] b) Compared with a dichromated gelatin, since photopolymerization nature material can choose a damp-proof good material, it can improve this property. Moreover, there is some photopolymerization nature material which does not need a wet process at all, and handling nature is improving as compared with a dichromated gelatin. Moreover, the stability of a dry plate is good and possible also for a mothball. However, compared with a dichromated gelatin, this material has bad resolution and it is a refractive-index modulation factor ] small.

[0007] c) Compared with a dichromated gelatin, since an optical cross-linking material can also choose a damp-proof good material, it can improve this property. [ as well as photopolymerization nature material ] Resolution and a refractive-index modulation factor hardly change with a dichromated gelatin, but show a very good property. However, this material has the fault that operability is very bad in a development process including a wet process.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The refractive-index modulation factor of this invention is large, a development process is easy, the exposure time is short, and the record material for holograms with moisture-proof weatherability is offered. That is, it is

the record material for holograms which this invention makes base polymer the polyester which contains an ionicity machine in the range of 20 - 1000 eq/ton, using an unsaturation acid or an unsaturation glycol as one component of a monomer, and carries out sensitization of the initiator to which the polymerization of this base polymer, the monomer in which at least one has the basis which reacts, and its monomer is carried out, and the initiator and which contains a sensitizer in this base polymer.

[0009] During hologram exposure, in the bright portion of an interference fringe, further, the monomer contained in base polymer photopolymerizes by the laser beam, the density of a monomer falls, and a monomer carries out spreading diffusion from the dark portion of an interference fringe, and this invention gathers for a bright portion and carries out a polymerization by it. And this monomer will be in the state where the unsaturation acid which exists in base polymer, or the unsaturation glycol reacted and constructed the bridge. According to movement and bridge formation of polymer-izing of this monomer, and a monomer, a refractive-index modulation occurs and a hologram can be recorded.

[0010] Furthermore, by swelling and drying this, this part serves as the shape of very small porosity, and the part which did not construct a bridge by being underwater immersed since this invention contains the ionicity machine in the polyester which is base polymer, i.e., the dark portion of an interference fringe, can reduce a refractive index. By performing such water treatment, a very high refractive-index modulation can be obtained, and this processing is stabilized and can be processed.

[0011] 10-100 mol % The polyester base polymer used for this invention is polyester which is obtained by combination with the included acid component and polyhydric alcohol, and contains an ionicity machine in the range of 20 - 1000 eq/ton about the multiple-valued carboxylic acid which has a unsaturated bond. It becomes polyester resin in this invention from multiple-valued carboxylic acids and polyhydric alcohol. As an acid component used for polyester resin For example, a terephthalic acid, an isophthalic acid, an orthochromatic phthalic acid, 1, 5-naphtha RUREN dicarboxylic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, diphenic acid, a sulfo terephthalic acid, 5-sulfoisophtharate, 4-sulfo phthalic acid, 4-sulfo naphthalene -2, 7 dicarboxylic acids, 5 [4-sulfo phenoxy] isophthalic acids and a sulfo terephthalic acid -- and -- or those metal salts -- Aliphatic dicarboxylic acids, such as aromatic hydroxy acids, such as aromatic dicarboxylic acids, such as an ammonium salt, a p-oxy-benzoic acid, and p-(hydroxy ethoxy) benzoic acid, a succinic acid, an adipic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, and a dodecane dicarboxylic acid, are mentioned. Moreover, as an unsaturation acid, unsaturation aliphatic series, such as boletic acid, a maleic acid, an itaconic acid, hexahydrophthalic acid, and a tetrahydrophthalic acid, are mentioned. Further in addition to this, otherwise, an alicycle group dicarboxylic acid etc. can be illustrated for the multiple-valued carboxylic acid more than trivalence, such as trimellitic acid, a trimesic acid, and pyromellitic acid, etc. as a multiple-valued carboxylic acid again.

[0012] As polyhydric alcohol used for polyester resin, aliphatic polyhydric alcohol, alicycle group polyhydric alcohol, and aromatic polyhydric alcohol can be illustrated. As aliphatic polyhydric alcohol, ethylene glycol, a propylene glycol, 1, 3-propanediol, 2, 3-butanediol, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, A diethylene glycol, a dipropylene glycol, 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol, Triol, such as aliphatic diols, such as a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol, trimethylolethane, a trimethylol propane, a glycerol, and pen TAERUSURITO-RU, and TETORAO-RU can be illustrated.

[0013] As alicycle group polyhydric alcohol, the ethyleneoxide addition product of 1, 4-cyclo hexandiol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, SUPIROGURIKO-RU, hydrogenation bisphenol A, and hydrogenation bisphenol A and a propylene oxide addition product, a tricyclodecane diol, tricyclodecane dimethano-RU, etc. can be illustrated. As aromatic polyhydric alcohol, an ethyleneoxide addition product, a propylene oxide addition product, etc. of a paraxylene glycol, a meta key sea lane glycol, an ortho xylene glycol, 1, 4-phenylene glycol, 1, the ethyleneoxide addition product of 4-phenylene glycol, bisphenol A, and bisphenol A can be illustrated. Furthermore, alcohol, a glycol, etc. which have the unsaturation machine represented with double bonds other than these polyhydric alcohol, such as an unsaturation glycol, are used.

[0014] Furthermore, lactone system polyester poliomyelitis-RU obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone, such as epsilon-caprolactone, can be illustrated as polyester poliomyelitis-RU. A single organic-functions monomer may be introduced into polyester in order to block the polar group of a polyester macromolecule end besides these. As a single organic-functions monomer, a benzoic acid, a chloro benzoic acid, a BUROMO benzoic acid, The Para hydroxybenzoic acid, a sulfobenzonic acid monochrome ammonium salt, a sulfobenzonic acid monosodium salt, A cyclohexylamino carbonyl benzoic acid, n-dodecylamino carbonyl benzoic acid, A TA-SHARU butyl benzoic acid, a naphthalene carboxylic acid, 4-methyl benzoic acid, 3 methyl benzoic acid, a salicylic acid, a thiosalicylic acid, a phenylacetic acid, an acetic acid, Monoalcohol, such as monocarboxylic acids, such as a propionic acid, butanoic acid, an isobutyric acid, an octane carboxylic acid, a lauryl acid, stearyl acids, and these low-grade alkyl ester, or fatty alcohol, an aromatic alcohol, and alicycle group alcohol, can be used.

[0015] In this invention, an unsaturation monomer is used as an indispensable component among these, and other components are suitably chosen by the glass transition temperature of polyester resin, compatibility with a monomer, etc. Moreover, if the monomer used for this invention is a monomer containing the unsaturated bond of base polymer, and the basis which reacts, although it is not limited especially, polyfunctional monomer, such as monomers, such as desirable vinylcarbazole, desirable pentabromophenyl acrylate, etc. with a high refractive index, and a divinylbenzene containing many functional groups, may be used for it.

[0016] As an ionicity machine introduced into polyester, the monochrome and/or dicarboxylic acid which has a sulfonic-acid alkali-metal base and/or sulfonic-acid ammonium-salt machine can be used preferably, and also it can be with cation nature machine monomers, such as anionic machines, such as the monomer which has a carboxylic-acid alkali-metal base and/or carboxylic-acid ammonium-salt machine, for example, a sulfuric-acid machine, a phosphoric-acid machine, a phosphonic acid machine, phosphinic acid machines or those ammonium salts, and a metal salt, the 1st class, or a tertiary amine machine, etc. When introducing a carboxylic-acid alkali-metal base and/or carboxylic-acid ammonium-salt machine, by introducing

multiple-valued carboxylic acids, such as trimellitic acid, in a system in the polymerization last stage of polyester, a carboxyl group can be added to a macromolecule end and the method of exchanging this for the basis of a carboxylate by neutralizing in ammonia, a sodium hydroxide, etc. further can be used. Moreover, these ionicity machines can be introduced into polyester resin by containing the monochrome and/or dicarboxylic acid which has a sulfonic-acid alkali-metal base and/or sulfonic-acid ammonium-salt machine. As a salt, salts, such as ammonium system ion, and Li, Na, K, Mg, calcium, Cu, Fe, are raised, and especially a desirable thing is K salt or Na salt. It is desirable to use 5-sodium sulfoisophtharate or meta-sodium sulfobenzonic acid in this invention. Furthermore, with this invention hologram record material, in order to promote movement of a monomer, you may add a plasticizer.

[0017]

[Example 1] The ionicity machine content unsaturated polyester resin composition was indicated to be as base polymer in Table 1 was manufactured and used, a monomer is a divinylbenzene and, as for the initiator, cyclopentanone, 2, and 5-screw {a [4-(diethylamino)-phenyl] methylene} was further used for the sensitizer using the par butyl IF by Nippon Oil & Fats Co., Ltd. The composition ratio of each material is shown in Table 2.

[0018] After dissolving in two butanones, an ionicity machine content unsaturated polyester resin adds a divinylbenzene, further, dissolves par butyl IF, cyclopentanone, 2, and 5-screw {a [4-(diethylamino)-phenyl] methylene}, and fully agitates it. Solid-content concentration of a solution was made into 27.8% at this time. Next, this solution was coated on the PET film with a thickness of 125 micrometers using the applicator whose crevice is 100 micrometers, and two butanones which are solvents were volatilized using the dryer. Then, the PET film with a thickness of 125 micrometers was laminated in the film surface, and it cut in the predetermined size, and considered as sensitive material.

[Table 1]

材料		mol %
多価カルボン酸類	テレフタル酸	39
	イソフタル酸	38.5
	マレイン酸	20
	5ナトリウムスルホイソフタル酸	2.5
多価アルコール類	エチレングリコール	50
	ネオペンチルグリコール	50

[0019]

[Table 2]

材料	重量比 (%)
ポリエステル樹脂	78.1
ジビニルベンゼン	20.6
パーブチル IF	1.1
シクロペンタノン, 1, 5-ビス {4-(ジエチルアミノ)-フェニル} メチレン	0.2

Exposure was exposed by Ar laser using optical system as shown in drawing 1. Ar laser at this time was used as the oscillation wavelength of 488nm, and the 2 mW/cm<sup>2</sup> / beam. After laser exposure, as a development, it exfoliated, and was under 100-degree C warm water for 10 minutes, and the laminated PET film was dried with the dryer. Thus, diffraction efficiency improved remarkably by performing a development. The hologram by this invention showed very high diffraction efficiency as shown in drawing 2 as a result of the above experiments. Although the diffraction efficiency a development front and after a development was also shown all over drawing, efficiency doubled [ about ] by carrying out a development. Moreover, since the hologram material of this invention was constructing the bridge, even if environmental stability was very high and it left it for a long time under the temperature condition of 90% of humidity of 50 degrees C, an image did not disappear.

[0020]

[Example 2] The duplicate of a hologram was manufactured by making into a master hologram the hologram manufactured like the example 1 using the hologram sensitive material by this invention. The same thing as what was manufactured in the example 1 was used for hologram sensitive material. A master hologram and the hologram sensitive material by this invention were stuck, and the beam of Ar laser was extended, and it arranges and exposed so that light might hit all over sensitive material. Moreover, after treatment as well as an example 1 was performed. Thus, the property was acquired by the duplicate of the manufactured hologram almost like the master hologram.

[0021]

[Effect of the Invention] By this invention, the refractive-index modulation factor was large, the development process was easy, the exposure time was short, and the record material for holograms with moisture-proof weatherability was able to be obtained.



---

[Translation done.]